

**Japanese Patent Publication (B2)**

Patent Number: 2983900

Date of Grant: 24.09.1999

Date of Publication: 29.11.1999

Number of Claims: 1

Int. Cl: C08L 27/12  
B29C 43/00  
/(C08L 27/12  
C08L 79/08)  
B29K 27:18  
C08L 27/12  
C08L79/08

Title of Invention: Fluororesin composition

Application Number: 8-087520

Date of Filing: 14.03.1996

Publication Number: 9-249781 A

Date of Publication: 22.09.1997

Applicant: NIPPON PILLAR PACKING Co., Ltd.

Inventor(s): Norio TANAKA

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許番号

第 2 9 8 3 9 0 0 号

(45)発行日 平成11年(1999)11月29日

(24)登録日 平成11年(1999)9月24日

(51)Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号

F I

C 0 8 L 27/12

C 0 8 L 27/12

B 2 9 C 43/00

B 2 9 C 43/00

//( C 0 8 L 27/12  
79:08 )

B 2 9 K 27:18

請求項の数 1

(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-87520

(22)出願日 平成8年(1996)3月14日

(65)公開番号 特開平9-249781

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

審査請求日 平成8年(1996)3月14日

(73)特許権者 000229737

日本ビラー工業株式会社

大阪府大阪市淀川区野中南2丁目11番48号

(72)発明者 田中 功雄

兵庫県三田市下内神字打場541番地の1 日

本ビラー工業株式会社 三田工場内

(74)代理人 弁理士 永田 良昭

審査官 原 賢一

(56)参考文献 特開 昭60-141743 (J P, A)

特開 平1-165647 (J P, A)

特開 平3-109479 (J P, A)

特開 平5-179231 (J P, A)

特開 平9-95663 (J P, A)

特表 平6-510317 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 P T F E樹脂摺動部材

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材に P T F E樹脂を用い、該 P T F E樹脂にポリイミド繊維が配合されたフッ素系樹脂組成物において、

上記 P T F E樹脂を 6 0 ～ 9 9 . 9 重量パーセント、上記ポリイミド繊維を 0 . 1 ～ 4 0 重量パーセントの割合で配合し、

3 0 ～ 7 0 M P a の圧力で予備成形した成形体を焼成して得られる P T F E樹脂摺動部材。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 この発明は、例えば、ピストンリング、ロッドパッキング、リップシール、ベアリング等の耐磨耗性が要求される摺動部材として用いられる P T F E樹脂摺動部材 に関する。

2

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 従来、フッ素系樹脂の中にあつて特にポリテトラフルオロエチレン (P T F E、四フッ化エチレン樹脂) はその摩擦係数が 0 . 0 9 ～ 0 . 1 0 と小さく、高い潤滑性を有するので上述例の摺動部材に用いられている。具体的には、上述の P T F E に無機充填材もしくは樹脂充填材 (C - H 結合を有するような有機充填材) を配合して成形したフッ素系樹脂組成物 (摺動部材) がある。

10 【 0 0 0 3 】 ここで上述の無機充填材としては、黒鉛 (graphite)、二硫化モリブデン (M o S<sub>2</sub>)、カーボンファイバ (炭素繊維)、ガラスファイバ (glass fiber)、チタン酸カリウム (K<sub>2</sub> O · n T i O<sub>2</sub>)、ブロンズ (青銅のことで C u と S n の合金) などを用いる。

【 0 0 0 4 】 また上述の樹脂充填材としては、3 0 0 ～

BEST AVAILABLE COPY

400℃の温度で熱分解しないポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリイミド (PI) 粉末、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリエーテルニトリル (PEN)、ポリエーテルサルホン (PES)、芳香族ポリエステル (LCP)、芳香族ポリアミドなどを用いる。

【0005】上述のPTFEに対して無機充填材のみを配合した従来のフッ素系樹脂組成物 (摺動部材) は、PTFE 単体から成るフッ素系樹脂組成物 (摺動部材) と比較して、その耐磨耗性が著しく向上する利点がある反面、高PV値 (ここにPV値とは荷重Pと摺動速度Vとの積を表し、負荷状態の尺度となる値) の条件においては耐磨耗性を十分に満足することができない。このため、上述の無機充填材の配合量を多くして補強効果を向上させた場合には、その無機充填材により摺動部材の相手材 (例えばS45Cなどの相手材) を著しく損傷するため、長期間にわたって良好な耐磨耗性、シール性を確保することができない問題点があった。

【0006】一方、上述のPTFEに対して樹脂充填材 (有機充填材) のみを配合した従来のフッ素系樹脂組成物 (摺動部材) については、充填材として使用されるポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリエーテルニトリル (PEN)、ポリエーテルサルホン (PES)、芳香族ポリエステル (LCP) 等の樹脂は、圧力下200～400℃で樹脂が軟化するため、高PV値条件下において摺動面付近の温度上昇による溶融、軟化に起因してクリープ変形が発生し、材料が変形して、隙間が生じ、漏洩の原因となるばかりでなく、圧力分布のくずれや、異常摩擦の発生などの不具合が生ずる問題点があった。

【0007】なお、400℃以上の温度でも樹脂が軟化しないポリイミド (PI)、芳香族ポリイミドを配合したフッ素系樹脂組成物 (摺動部材) については、温度の上昇に伴う材料の変形はより小さいものとなって、耐磨耗性が優れているが、例えば耐クリープ性の向上を目的 (高摺動用途化を目的) として、ポリイミド (PI) のPTFEに対する配分量を増加すると、伸びが減少し、例えばピストンリングなどの摺動部材に適用することが困難となる問題点があった。

【0008】さらに、上述のPTFEに対して無機充填材および樹脂充填材を配合した従来の複合体は、その補強効果により耐磨耗性がある程度向上する反面、高PV値条件下においては耐磨耗性および物理的性質が十分な効果を得るに至っていない。このように、摺動速度Vが高く、荷重Pが大きい場合においては、低摩擦性、耐磨耗性の全てを満足することができず、またクリープ変形等の発生のため長期にわたって良好な摺動特性、シール性を確保することができない問題点があった。ところで、樹脂充填材の中にあつて特にポリイミド樹脂はその摺動性能が極めて優れており、このポリイミド樹脂硬化

物の粉碎品や合成品である粉末 (ポリイミド粉末) を、上述のPTFEに充填材として配合することが試みられているが、これら2成分つまりPTFEとポリイミド粉末では、機械的強度 (耐圧縮強度など) が不充分となり、ある限界を越すと変形破壊が発生して、不具合が生ずる問題点がある。

【0009】このため、上述の2成分に対してさらにガラス繊維、カーボン繊維、チタン酸カリウム等の各種の補強材を添加すると、これら無機材の研磨作用およびその添加によるポリイミド粉末の摺動性能の低減により、耐磨耗性能が著しく低下し、また相手材への攻撃性が高くなる問題点が生ずる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、PTFE樹脂にポリイミド繊維を配合し、その配合割合を特定し、かつ予備成形の圧力を特定することで、高PV値条件下においても耐磨耗性および機械的強度が向上し、長期間にわたって優れたシール性を確保することができ、さらに、耐磨耗性、機械的強度の向上を確保しつつ、良好な摺動部材を得ることができるPTFE樹脂摺動部材の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は、基材にPTFE樹脂を用い、該PTFE樹脂にポリイミド繊維が配合されたフッ素系樹脂組成物において、上記PTFE樹脂を60～99.9重量パーセント、上記ポリイミド繊維を0.1～40重量パーセントの割合で配合し、30～70MPaの圧力で予備成形した成形体を焼成して得られるPTFE樹脂摺動部材であることを特徴とする。

【0012】

【発明の作用及び効果】この発明によれば、PTFE樹脂にポリイミド繊維を前述の特定の割合で配合し、かつ、前述の特定の圧力で予備成形し焼成して摺動部材を得るので、ポリイミドの摺動性能をそのまま維持することができ、PTFE樹脂の中でポリイミド繊維やそのフィブリルの絡み合いまたは基材樹脂との絡み合いにより成形品内部での樹脂のズレが抑制されて機械的強度が向上する。この結果、摩擦係数が低く、かつ安定しており、高PV値条件下においても耐磨耗性および機械的強度が向上し、クリープ変形等が抑制されることにより高PV条件下においても長期間にわたって優れたシール性を確保することができる効果がある。

【0013】なお、上述のポリイミド繊維としては、例えば芳香族カルボン酸の誘導体等と、芳香族イソシアネート、芳香族アミン等の組合わせにより得られるポリイミドの繊維形状を成すものが推奨され、また該ポリイミド繊維はショートカット、バルブ等の形態で用いることができる。さらにポリイミド繊維は長さ0.1～10mm、繊維径3～50μmの範囲内にあるものを用いることが望ましい。

【0014】さらに、この発明によれば、上述のポリイミド繊維の最小配合量を 0.1 wt% としたので上記効果すなわち摺動性能等を良好に発揮することができると共に、上述のポリイミド繊維の最大配合量を 40 wt% としたので、これにより PTFE 樹脂の最小配合量を 60 wt% として、良好な摺動部材を得ることができる効果がある。

【0015】因に、ポリイミド繊維の最小配合量が 0.1 wt% 未満の場合には、ポリイミド繊維の配合量過小により上述の摺動性能等の効果が得られず、逆に、ポリイミド繊維の最大配合量が 40 wt% を超過すると、これに伴って PTFE 樹脂の最小配合量が減少するので、良好な摺動部材を得ることが困難となる。斯る点を解消するために上述の配合割合に特定するものである。

#### 【0016】

【実施例】この発明の一実施例を以下図面に基つて詳述する。本実施例の PTFE 樹脂摺動部材は基材に PTFE 樹脂を用い、この PTFE 樹脂にポリイミド繊維を配合している。そして、上述の PTFE 樹脂を 60～99.9 wt% (望ましくは 80～99.5 wt%)、上述のポリイミド繊維を 0.1～40 wt% (望ましくは 0.5～20 wt%) の割合で配合し、混合する。

【0017】また上述のポリイミド繊維としては芳香族カルボン酸の誘導体等と芳香族イソシアネート、芳香族アミン等の組合わせにより得られるポリイミドの繊維形状を成すもの、またショートカット、バルブ等の形態のポリイミド繊維等の何れでもよいが、特に繊維長さ 1～5 mm、繊維径 10～20 μm の範囲内にあるものを用いる。

【0018】さらに上述の PTFE 樹脂と上述のポリイミド繊維との混合には、ヘンシェルミキサ、マイクロミキサ、高分散型ミキサ等の混合手段を用い、乾式混合もしくは湿式混合を行なう。さらに、上述の混合工程の後に該混合体を所定の型に入れて、例えば 30～70 MPa の面圧にて予備成形し、この予備成形品を焼成して成形品を得る。その後、工作機械により上述の成形品を切削加工してピストンリング等の所定の製品 (摺動部材) を得る。

【0019】一方、上記配合割合の PTFE 樹脂およびポリイミド繊維に対して耐摩耗性を低減させない潤滑充填材や樹脂を添加することもできる。添加可能な潤滑充填材や樹脂を列記すると次の通りである。

【0020】グラファイト、カーボン (炭素)、二硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>)、フッ化黒鉛 (graphite fluoride)、カーボンモノフルオライドのこ、窒化ホウ素 (BN)、マイカ (雲母)、タルク [滑石、Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]、セピオライト [粘度鉱物の一種、Mg<sub>4</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)·4H<sub>2</sub>O]、カオリン (カオリナイトを主成分とする岩石または粘土) の他に各種耐熱樹脂としての PPS (ポリフェニレ

ンサルファイド)、PEEK (ポリエーテルエーテルケトン)、LCP (芳香族ポリエステル) などが挙げられる。

【0021】本実施例の PTFE 樹脂組成物 (摺動部材) と比較品のフッ素系樹脂組成物 (摺動部材) との性能を対比する目的で、次の [表 1] に示す PTFE (基材)、ポリイミド繊維、その他充填材のそれぞれの配合割合を変えて、混合、型入れ、予備成形、焼成の各工程を経て成形された外形 25.6 mmφ、内径 20.0 mmφ、長さ 16 mm の摺動試験片 (テストピース) をそれぞれ製造し、[表 1] に示す実施例 1～6、比較例 1～7 の各テストピースに対して摺動試験および耐クリープ試験を実施した結果を同表に示す。

【0022】上述の摺動試験は荷重 P=0.6 MPa、摺動速度 V=1.0 m/s の PV=0.6 MPa・m/s の試験と、荷重 P=1.2 MPa、摺動速度 V=1.0 m/s の PV=1.2 MPa・m/s の試験との 2 態様摺動試験を実施した。なお相手材としては S45C (構造用炭素鋼 15 種) を選定し、無給油条件下において摩擦係数 μ と磨耗係数 K [但し、単位は mm/(MPa・m/s・h)] とを計測した。上述の磨耗係数 K の算出に際しては次の [数 1] で示す式により求めた。

#### 【0023】

#### 【数 1】

$$\text{磨耗係数 } K = \frac{L}{P \cdot V \cdot T}$$

但し P は荷重 (MPa)  
V は摺動速度 (m/s)  
T は時間 (hr)  
L は磨耗量 (mm)

また上述の耐クリープ試験 (圧縮クリープ試験) は温度条件 25℃ の下で、14 MPa の圧力を 24 時間付加した後の変形量をパーセントで示す。

#### 【0024】

#### 【表 1】

	配合			摺動試験				耐クリープ試験 25℃、24時間 (MPa)
	PTFE (wt%)	ポリイミド (wt%)	その他充填材 (wt%)	μ	K	μ	K	変形率 (%)
実施例 1	99.9	0.1	—	0.1-0.15	23×10 <sup>-4</sup>	0.15	33×10 <sup>-4</sup>	3.7
実施例 2	99	1	—	0.1-0.15	22×10 <sup>-4</sup>	0.1-0.15	31×10 <sup>-4</sup>	3.1
実施例 3	95	5	—	0.1-0.15	15×10 <sup>-4</sup>	0.2	19×10 <sup>-4</sup>	2.8
実施例 4	90	10	—	0.15	8×10 <sup>-4</sup>	0.15	10×10 <sup>-4</sup>	2.2
実施例 5	65	15	—	0.15	23×10 <sup>-4</sup>	0.15	21×10 <sup>-4</sup>	2.0
実施例 6	80	20	—	0.1-0.2	10×10 <sup>-4</sup>	0.1	15×10 <sup>-4</sup>	2.0
実施例 7	62	38	—	0.2	17×10 <sup>-4</sup>	0.15-0.25	17×10 <sup>-4</sup>	1.8
実施例 8	60	40	—	0.2	20×10 <sup>-4</sup>	0.2-0.25	17×10 <sup>-4</sup>	1.8
比較例 1	85	—	(20% 炭素)	0.2	32×10 <sup>-4</sup>	0.15-0.2	33×10 <sup>-4</sup>	5.7
比較例 2	85	—	(20% 炭素)	0.25	58×10 <sup>-4</sup>	異常摩耗	—	5.7
比較例 3	70	—	(20% 炭素)	0.2-0.3	71×10 <sup>-4</sup>	0.2-0.3	113×10 <sup>-4</sup>	4.9
比較例 4	75	—	(20% 炭素)	0.25-0.35	88×10 <sup>-4</sup>	異常摩耗	—	3.0
比較例 5	80	—	(20% 炭素)	0.2-0.3	95×10 <sup>-4</sup>	0.1-0.3	102×10 <sup>-4</sup>	3.8
比較例 6	75	—	(20% 炭素)	0.35	68×10 <sup>-4</sup>	異常摩耗	—	2.8
比較例 7	70	—	(20% 炭素)	0.3	78×10 <sup>-4</sup>	0.3	187×10 <sup>-4</sup>	2.6

上述の [表 1] から明らかなように基材としての PTFE を 60～99.9 wt% の範囲、ポリイミド繊維を 0.1～40 wt% の範囲で配合した本実施例のテストピース (実施例 1～8 参照) は優れた摺動性能および耐クリープ性能を示し、摩擦係数、磨耗係数ともに安定した値を

示し、ピストンリングやロッドパッキングなどのシール部材に充分適用し得る結果が得られた。

【0025】これに対してポリイミド繊維を一切用いない比較例1～7のテストピースは基材としてのPTFEの配合重量パーセントが60～99.9wt%の範囲内であっても、摺動性能および耐クリープ性能ともに満足し得るものではない。ここで、比較例6、比較例7については耐クリープ試験の結果は本実施例のものと略同等である反面、摺動試験結果における摩擦係数および摩耗係数が何れも大きく満足し得る結果は得られなかった。また比較例2、比較例4、比較例6のテストピースにあつては異常摩耗が生ずるので、ピストンリングやロッドパッキングなどのシール部材に適用不可であることが判明した。

【0026】以上要するに、本発明のPTFE樹脂摺動部材は、基材としてのPTFE樹脂にポリイミド繊維を\*

\*配合したので、ポリイミドの摺動性能をそのまま維持することができ、PTFE樹脂の中でポリイミド繊維やそのフィブリルの絡み合い或は基材樹脂との絡み合いにより成形品内部での樹脂のズレが抑止されて機械的強度が向上する。この結果、摩擦係数が低く、かつ安定しており、高PV値条件下においても耐磨耗性および機械的強度が向上し、長期間にわたって優れたシール性を確保することができる効果がある。

10 【0027】またPTFE樹脂を60～99.9重量パーセント、ポリイミド繊維を0.1～40重量パーセントの割合で配合したPTFE樹脂摺動部材と成したので、上述の摺動性能等の効果を良好に発揮しつつ、良好な摺動部材を得ることができて、特にピストンリング、ロッドパッキング、リップシール、ベアリング等の耐磨耗性が要求される摺動部材として最適である。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

C08L 27/12

C08L 79/08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**